

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    7 月 3 1 日  
Date of Application:

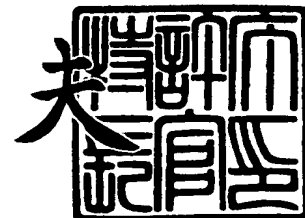
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 0 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 2 8 3 8 0 4 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 FSP-05349  
【提出日】 平成15年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G11B 5/714  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式  
                                会社内  
    【氏名】 服部 康志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
    【氏名】 脇 幸吉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式  
                                会社内  
    【氏名】 石田 寿男  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005201  
    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100079049  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中島 淳  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100084995  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 加藤 和詳  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100085279  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西元 勝一  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100099025  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 福田 浩志  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-305555  
    【出願日】 平成14年10月21日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006839  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9800120

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

有機物支持体上に、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層を有することを特徴とする磁性粒子塗布物。

**【請求項 2】**

CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次経て、かつ、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に設けられた前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を経て、製造されることを特徴とする磁性粒子塗布物。

**【請求項 3】**

CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次含み、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に、前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を含むことを特徴とする磁性粒子塗布物の製造方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 または 2 に記載の磁性粒子塗布物における前記層または前記磁性粒子を含有する塗布膜を、磁性層に含有することを特徴とする磁気記録媒体。

**【請求項 5】**

少なくとも、請求項 1 または 2 に記載の磁性粒子塗布物を構成部材とすることを特徴とする電磁シールド材。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】磁性粒子塗布物、磁性粒子塗布物の製造方法、磁気記録媒体、電磁シールド材

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、磁性粒子塗布物、磁性粒子塗布物の製造方法、磁気記録媒体、電磁シールド材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

粒子サイズを小さくする事は磁気記録密度を高くする上で必要である。例えば、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている磁気記録媒体では、強磁性体の重量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金は、規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、粒子サイズを小さくしても強磁性を示す事から、磁気記録密度向上に有望な素材である。

## 【0003】

一方、磁気記録媒体には、磁気記録密度を高くすると同時に安価である事が求められている。しかし、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成する合金組成には貴金属が含まれるため、磁性体の価格が高くなりこの要請に反するものとなる。

## 【0004】

そこで、安価な有機物支持体を用いる事が考えられる。しかし、液相法や気相法で合成したナノ粒子（ここでは特に、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成する合金粒子をいう）は不規則相であり、強磁性が示される規則相を得るためには、500℃以上でアニール処理を施す必要がある。そのため耐熱性の低い有機物支持体を使用した場合は、上記のような高温でアニール処理を施すことは困難である。

## 【0005】

上記事実を鑑み、ナノ粒子のみをアニール処理し、結合剤とともに有機物支持体に塗布する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この方法は、ナノ粒子のみをアニール処理する工程で粒子同士が融着する場合があるため、実用上好ましくない。

## 【0006】

ところで、通信機器同士が互いに近接して利用される昨今の通信環境においては、当該通信機器の高周波数化が、通信品質を低下させるといった問題を引き起こすことがある。そこで、通信機器からの不必要な電波を吸収して、通信品質の低下防止を図るべく、通信機器の構成部品に高周波数領域でより高い透磁率を示す磁性材料が用いられている。

## 【0007】

通信機器に用いられるこのような電波吸収体では、高周波数領域における高透磁率を実現するために以下のような特性が要求される。すなわち、電波吸収体を構成する磁性材料に対し高い電気抵抗および高い飽和磁化が同時に発揮され、磁性体の異方性磁界および磁歪が小さいことが要求される。上記特性を同時に発揮するための磁性材料の構造として、「ナノグラニューラー構造」が注目されている。

## 【0008】

ここで、ナノグラニューラー構造を有する磁性材料は、まず、ナノグラニューラー構造を有する磁性体薄膜の作製方法を利用し、スパッタリングを繰り返すことで製造される。当該方法によれば、膜厚100μm程度まで磁性体薄膜を形成することが可能と期待される。しかし、当該方法は、製造に長時間を要するだけでなく、コストも高くなり、生産効率を考慮すると必ずしも有効とはいえない。

【特許文献1】特開2002-157727号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

以上から、本発明は、高磁気記録密度を達成する事が可能なCuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金（以下、単に「強磁性規則合金」ということがある）を用い、安価な磁性粒子塗布物を提供することを目的とする。

また、上記磁性粒子塗布物の製造に適した磁性粒子塗布物の製造方法、上記磁性粒子塗布物を用いた磁気記録媒体および電磁シールド材を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者らは、下記本発明により上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、

<1> 有機物支持体上に、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層を有することを特徴とする磁性粒子塗布物である。

<2> CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次経て、かつ、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に設けられた前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を経て、製造されることを特徴とする磁性粒子塗布物である。

<3> CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次含み、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に、前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を含むことを特徴とする磁性粒子塗布物の製造方法である。

<4> <1>または<2>に記載の磁性粒子塗布物における前記層または前記磁性粒子を含有する塗布膜を、磁性層に含有することを特徴とする磁気記録媒体である。

<5> 少なくとも、<1>または<2>に記載の磁性粒子塗布物を構成部材とすることを特徴とする電磁シールド材である。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、高磁気記録密度を達成する事が可能なCuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を用いても、安価な磁性粒子塗布物を提供することができる。当該磁性粒子塗布物は有機物支持体を使用しているため、無機物支持体を使用する場合と異なり、割れや欠け等が発生することがほとんどない。また、上記磁性粒子塗布物の製造に適した磁性粒子塗布物の製造方法および上記磁性粒子塗布物を用いた磁気記録媒体を提供することができる。さらに、電磁波、特に高周波の電磁波を吸収することができる電磁シールド材を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

<<磁性粒子塗布物および磁性粒子塗布物の製造方法>>

## 【1】磁性粒子塗布物：

本発明の第1の磁性粒子塗布物は、有機物支持体上に、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層を有する。

## 【0013】

また、本発明の第2に磁性粒子塗布物は、以下のような磁性粒子塗布物である。すなわち、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次経て、かつ、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に設けられた前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を経て、製造される磁性粒子塗布物であ

る。

#### 【0014】

第1および第2の磁性粒子塗布物は、有機物支持体を使用しているため、安価であり、また、後述するような磁気記録媒体や電磁シールド材に適用することで、磁気特性や電磁波吸収特性を向上させることができる。

なお、本明細書において「磁性粒子塗布物」とは、少なくとも、支持体と、該支持体上に形成されてなる既述のCuAu型もしくはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層または塗布膜と、を有する積層体をいう。

#### 【0015】

##### [2] 磁性粒子塗布物の製造方法：

本発明の磁性粒子塗布物の製造方法は、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、前記合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で前記塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次含み、前記合金粒子作製工程と前記アニール処理工程との間に、前記合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を含むものである。

以下、上記各工程を説明しながら、本発明の磁性粒子塗布物の製造方法および磁性粒子塗布物について説明する。

#### 【0016】

##### <合金粒子作製工程>

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、気相法や液相法により製造することができる。量産性に優れることを考慮すると、液相法が好ましい。液相法としては、従来から知られている種々の方法を適用することができるが、これらに改良を加えた還元法を適用することが好ましく、還元法のなかでも粒径が制御しやすい逆ミセル法が特に好ましい。

#### 【0017】

##### (逆ミセル法)

上記逆ミセル法は、少なくとも、(1) 2種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と、(2) 還元反応後に所定温度で熟成する熟成工程と、を有する。

以下、各工程について説明する。

#### 【0018】

##### (1) 還元工程：

まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液(I)を調製する。

#### 【0019】

前記界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型(例えば、エーロゾルOT(和光純薬製))、4級アンモニウム塩型(例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、エーテル型(例えば、ペンタエチレングリコールデシルエーテル)などが挙げられる。

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20～200g/リットルであることが好ましい。

#### 【0020】

前記界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテルおよびアルコール等が挙げられる。

アルカンとしては、炭素数7～12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。

エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。

アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。

## 【0021】

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類；ポリアルコール類； $H_2$ ； $HCHO$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $H_2PO_4^{2-}$ 、 $BH_4^-$ 、 $N_2H_5^+$ 、 $H_2PO_3^-$ などを含む化合物；を単独で使用、または2種以上を併用することが好ましい。

水溶液中の還元剤量は、金属塩1モルに対して、3～50モルであることが好ましい。

## 【0022】

ここで、逆ミセル溶液（I）中の水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）は、20以下となるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈殿が起きやすく、粒子も不揃いとなりやすいといった問題が生じることがある。質量比は、15以下とすることが好ましく、0.5～10とすることがより好ましい。

## 【0023】

上記とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（II）を調製する。

界面活性剤および非水溶性有機溶媒の条件（使用する物質、濃度等）については、逆ミセル溶液（I）の場合と同様である。

なお、逆ミセル溶液（I）と同種のもの（界面活性剤および非水溶性有機溶媒）または異種のものを使用することができる。また、逆ミセル溶液（II）溶液中の水と界面活性剤との質量比も逆ミセル溶液（I）の場合と同様であり、逆ミセル溶液（I）の質量比と同一としてもよく、異なってもよい。

## 【0024】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得るように、適宜選択することが好ましい。

ここで、当該CuAu型強磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt、CoAuなどが挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtであることが好ましい。

Cu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金としては、Ni<sub>3</sub>Fe、FePd<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Pt、FePt<sub>3</sub>、CoPt<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>Pt、CrPt<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>Mnが挙げられ、なかでもFePd<sub>3</sub>、FePt<sub>3</sub>、CoPt<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Pd、Fe<sub>3</sub>Pt、Co<sub>3</sub>Ptが好ましい。

## 【0025】

金属塩の具体例としては、 $H_2PtCl_6$ 、 $K_2PtCl_4$ 、 $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $Pd(OCOCH_3)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $Pd(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $HAuCl_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$ 、 $Fe(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $NiSO_4$ 、 $CoCl_2$ 、 $Co(OCOCH_3)_2$ などが挙げられる。

## 【0026】

金属塩水溶液中の濃度（金属塩濃度として）は、0.1～1000  $\mu mol/ml$ であることが好ましく、1～100  $\mu mol/ml$ であることがより好ましい。

## 【0027】

前記金属塩を適宜選択することで、卑な金属と貴な金属とが合金を形成したCuAu型もしくはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が作製される。

## 【0028】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、当該変態温度を下げるために、前記2元系合金に、Sb、Pb、Bi、Cu、Ag、Zn、Inなどの第三元素を加えることが好ましい。これらの第三元素は、それぞれの第三元素の前駆体を、前記金属塩溶液に予め添加しておくことが好ましい。添加量としては、2元系合金に対し、1～30 at %であることが好ましく、5～20 at %であることがより好ましい。

## 【0029】

以上のようにして調製した逆ミセル溶液（I）と（II）とを混合する。混合方法としては、特に限定されるものではないが、還元の一貫性を考慮して、逆ミセル溶液（I）を

攪拌しながら、逆ミセル溶液 (I I) を添加していった混合することが好ましい。混合終了後、還元反応を進行させることになるが、その際の温度は、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$  の範囲で、一定の温度とすることが好ましい。

還元温度が  $-5^{\circ}\text{C}$  未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、 $30^{\circ}\text{C}$  を超えると、凝集または沈殿が起こりやすく系が不安定となることがある。好ましい還元温度は  $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$  であり、より好ましくは  $5 \sim 25^{\circ}\text{C}$  である。

ここで、前記「一定温度」とは、設定温度を  $T (^{\circ}\text{C})$  とした場合、当該  $T$  が  $T \pm 3^{\circ}\text{C}$  の範囲にあることをいう。なお、このようにした場合であっても、当該  $T$  の上限および下限は、上記還元温度 ( $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ) の範囲にあるものとする。

#### 【0030】

還元反応の時間は、逆ミセル溶液の量等により適宜設定する必要があるが、 $1 \sim 30$  分とすることが好ましく、 $5 \sim 20$  分とすることがより好ましい。

#### 【0031】

還元反応は、粒径分布の単分散性に大きな影響を与えるため、できるだけ高速攪拌しながら行うことが好ましい。

好ましい攪拌装置は高剪断力を有する攪拌装置であり、詳しくは、攪拌羽根が基本的にタービン型あるいはパドル型の構造を有し、さらに、その羽根の端もしくは、羽根と接する位置に鋭い刃を付けた構造であり、羽根をモーターで回転させる攪拌装置である。具体的には、ディゾルバー (特殊機化工業製)、オムニミキサー (ヤマト科学製)、ホモジナイザー (SMT 製) などの装置が有用である。これらの装置を用いることにより、単分散な合金粒子を安定な分散液として合成することができる。

#### 【0032】

前記逆ミセル溶液 (I) および (I I) の少なくともいずれかに、アミノ基またはカルボキシ基を  $1 \sim 3$  個有する少なくとも 1 種の分散剤を、作製しようとする合金粒子 1 モル当たり、 $0.001 \sim 10$  モル添加することが好ましい。

#### 【0033】

かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無い合金粒子を得ることが可能となる。

添加量が、 $0.001$  モル未満では、合金粒子の単分散性をより向上させられない場合があり、 $10$  モルを超えると凝集が起こる場合がある。

#### 【0034】

前記分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を  $1 \sim 3$  個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

構造式としては、 $\text{R}-\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2-\text{R}(\text{NH}_2)-\text{NH}_2$ 、 $\text{R}-\text{COOH}$ 、 $\text{COOH}-\text{R}-\text{COOH}$ 、 $\text{COOH}-\text{R}(\text{COOH})-\text{COOH}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}-\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}-\text{R}(\text{SO}_3\text{H})-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{H}-\text{R}-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $\text{SO}_2\text{H}-\text{R}(\text{SO}_2\text{H})-\text{SO}_2\text{H}$  で表される化合物であり、式中の R は直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

#### 【0035】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い (たとえば、オレイン酸は  $18$  炭素鎖を有し長さは  $\sim 20$  オングストローム ( $\sim 2 \text{ nm}$ ) である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が 1 つある) 鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に (たとえば、 $8 \sim 22$  の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる) 用いられる。オレイン酸 (オリーブ油など) は容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様に有用な分散剤である。



## 【0036】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以下の金属）が還元され、極小サイズで単分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以上の金属）が卑な金属で還元されて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると考えられる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

## 【0037】

## (2) 熟成工程:

還元反応終了後、反応後の溶液を熟成温度まで昇温する。

前記熟成温度は、30～90℃で一定の温度とすることが好ましく、その温度は、前記還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、5～180分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結しなくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は40～80℃および10～150分であり、より好ましい熟成温度および時間は40～70℃および20～120分である。

## 【0038】

ここで、前記「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義（但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる）であるが、特に、上記熟成温度の範囲（30～90℃）内で、前記還元反応の温度より5℃以上高いことが好ましく、10℃以上高いことがより好ましい。5℃未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

## 【0039】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。

すなわち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製することが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成する際の温度における攪拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとすることができる。

## 【0040】

前記熟成を行った後は、水と1級アルコールとの混合溶液で前記熟成後の溶液を洗浄し、その後、1級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。

上記洗浄および分散は、少なくともそれぞれ1回、好ましくは、それぞれ2回以上行う。

## 【0041】

洗浄で用いる前記1級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比（水/1級アルコール）は、10/1～2/1の範囲にあることが好ましく、5/1～3/1の範囲にあることがより好ましい。

水の比率が高いと、界面活性剤が除去されにくくなることがあり、逆に1級アルコールの比率が高いと、凝集を起こしてしまうことがある。

## 【0042】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く強磁性化することが可能で、塗布適性に優れ

る。

#### 【0043】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不适当となることがある。一般に、1~100nmであることが好ましく、1~20nmであることがより好ましく、3~10nmであることがさらに好ましい。

#### 【0044】

(還元法)

その他、還元法でCuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。

卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

#### 【0045】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

なお、CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願2001-269255号の段落18~30等に記載の方法等を適用することができる。

#### 【0046】

酸化還元電位が貴な金属としては、Pt、Pd、Rh等が好ましく用いることができ、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O、Pt(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、Pd(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1~1000μmol/mlが好ましく、0.1~100μmol/mlがより好ましい。

#### 【0047】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、Co、Fe、Ni、Crを好ましく用いることができ、特に好ましくは、Fe、Coである。このような金属は、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、NiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、CoCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Co(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1~1000μmol/mlが好ましく、0.1~100μmol/mlがより好ましい。

#### 【0048】

また、既述の逆ミセル法と同様に2元系合金に、第三元素を加える事で強磁性規則合金への変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

#### 【0049】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、-0.2V(v.s. N. H. E)より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が-0.2V(v.s. N. H. E)より貴な還元剤を用いて還元した後、-0.2V(v.s. N. H. E)より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元する事が好ましい。

酸化還元電位は系のpHに依存するが、酸化還元電位が-0.2V(v.s. N. H. E)より貴な還元剤には、1, 2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、H<sub>2</sub>、HCHOが好ましく用いられる。

-0.2V(v.s. N. H. E)より卑な還元剤にはS<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、BH<sub>4</sub><sup>-</sup>、N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>が好ましく用いる事ができる。

なお、卑な金属の原料として、Feカルボニル等の0価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

## 【0050】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好ましい。

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン (PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくはPVPである。

また、分子量は2万～6万が好ましく、より好ましくは3万～5万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の0.1～10倍であることが好ましく、0.1～5倍がより好ましい。

## 【0051】

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式： $R-X$ 、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中のRは、直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常8～22個の炭素原子を含む。また、上記一般式中のXは、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分(X)である「ヘッド基」であり、スルフィネート ( $-SOOH$ )、スルホネート ( $-SO_2OH$ )、ホスフィネート ( $-POOH$ )、ホスホネート ( $-OPO(OH)_2$ )、カルボキシレート、およびチオールのいずれかであることが好ましい。

## 【0052】

前記有機安定剤としては、スルホン酸 ( $R-SO_2OH$ )、スルフィン酸 ( $R-SOH$ )、ホスフィン酸 ( $R_2POOH$ )、ホスホン酸 ( $R-OPO(OH)_2$ )、カルボン酸 ( $R-COOH$ )、チオール ( $R-SH$ ) 等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

## 【0053】

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ (トリオルガノホスフィン/酸等) は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたはn-オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

## 【0054】

反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により80℃～360℃の範囲の温度で行うことが好ましく、80℃～240℃がより好ましい。温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがある。

## 【0055】

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、1～100nmが好ましく、より好ましくは3～20nmであり、さらに好ましくは3～10nmである。

粒子サイズ (粒径) を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は10%未満が好ましく、より好ましくは5%以下である。

## 【0056】

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化処理することが好ましい。

## 【0057】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

## 【0058】

合金粒子合成後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠

心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

#### 【0059】

合金粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができるFE-TEMにEDAXを付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁氣的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

#### 【0060】

##### <酸化処理工程>

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、強磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒子とをEXAFS（広範囲X線吸収微細構造）測定することで、推察される。

例えば、Fe-Pt合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、Fe原子と、Pt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、Fe原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、Pt原子やFe原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子によりFe-Pt、Fe-Feの結合が切られていることを意味する。これによりアニール時にPt原子やFe原子が動きやすくなったと考えられる。

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、Fe原子の周りにはPt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

#### 【0061】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理温度を高くする必要が生じることがわかる。しかし、過度に酸化するとFe等の酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

#### 【0062】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

このときの酸素分圧は、全圧の10～100%とすることが好ましく、15～50%とすることが好ましい。

また、酸化処理温度は、0～100℃とすることが好ましく、15～80℃とすることが好ましい。

さらに、後述する塗布工程で合金粒子を有機物支持体上に塗布した後、後述するアニール処理を施す前に、0～80℃の酸素雰囲気下もしくは空気中に1～24時間放置する第2の酸化処理を施すことが好ましい。かかる酸化処理は、比較的弱い酸化処理である。後述の還元性雰囲気アニール処理をすることにより酸素欠陥（空孔）が形成され、相変態が促進される。

#### 【0063】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

## 【0064】

## &lt;塗布工程&gt;

粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため、高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従って、アニール処理を施す前に、合金粒子の凝集を防ぐ観点から、支持体上に塗布し塗布膜を形成しておく必要がある。支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層（塗布膜）を磁性層に含有した磁気記録媒体に供することができる。

## 【0065】

ここで、当該支持体としては、有機物支持体を使用する。有機物支持体は金属などの無機物支持体に比べ低コストであるため、生産性の高い磁気記録媒体の製造に寄与することができる。

なお、有機物支持体は、一般的に耐熱性に問題があるが、本発明ではアニール処理を施す前に既述のような酸化処理を施しているため、有機物支持体の耐熱性が問題とならない温度でアニール処理を施すことが可能である。従って、反りや変質のない良好な磁性粒子塗布物や磁気記録媒体を作製することが可能となる。

## 【0066】

有機物支持体としては、耐熱性支持体が好ましく、具体的には、アラミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等を好ましく用いる事ができる。

## 【0067】

支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要な応じて種々の添加剤を添加して行うことが好ましい。

このときの合金粒子含有液中の合金粒子の含有量は、所望の濃度（0.01～0.1 mg/ml）とすることが好ましい。

## 【0068】

支持体上に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。

## 【0069】

## &lt;アニール処理工程&gt;

酸化処理を施した合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では強磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理（アニール）を施す必要がある。前記熱処理は、示差熱分析（DTA）を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う事が必要である。

上記変態温度は、通常500℃程度であるが、第三元素の添加により下がることもある。従って、アニール処理温度は150℃以上とすることが好ましく、150～500℃とすることがより好ましい。第三元素としては、Ag、Cu、Pb、Bi、Sb等が挙げられる。

## 【0070】

アニール処理の雰囲気としては、相変態を効率よく行い、酸素処理により格子上に存在する酸素を脱離させ酸素欠陥を形成する観点からメタン、エタン、H<sub>2</sub>等の還元性雰囲気とする。磁場中でアニール処理する事で磁性体の配向を制御することは好ましい態様である。防爆の観点から還元性雰囲気ガスをN<sub>2</sub>、Ar、He、Ne等の不活性ガスと混合（還元性雰囲気ガスを好ましくは、1～5%）する事が好ましい。

この場合、酸素脱離が進みにくくなることからアニール処理時間の調整が必要となる。

## 【0071】

アニール処理時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下で不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気下で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。

また、合金粒子分散液中にSi樹脂、PVP等の結合剤を添加しておき、これを塗布し

、アニール処理することは粒子の融着防止において好ましい態様である。

#### 【0072】

ところで、アニール処理により磁性層となる前のCuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を形成する層（合金層）の形成方法としては、所望の合金を支持体上に析出させて合金層を形成する方法を適用してもよい。当該方法としては、特に限定されないが、スパッタ製膜法を用いる方法が好ましい。

スパッタ製膜法には「RFマグネトロンスパッタ法（以下、「RFスパッタ法」ということがある）」、「DCマグネトロンスパッタ法」があり、いずれの方法を用いてもかまわないが、「RFスパッタ法」が本発明の所望の合金を効率よく形成できる観点から好ましい。

#### 【0073】

例えば、FePt合金（原子組成比としてFe/Pt=50/50）からなるスパッタターゲットを用いRFスパッタ法により、当該層を形成するには、下記条件とすることが好ましい。

すなわち、支持体温度：450℃程度、スパッタガス圧：50Pa程度、ターゲット基板間距離：95mm程度とすることが好ましい。なお、当該条件は単なる例示であり、FePt組成や適用する磁気記録媒体等との関係で、適宜設定することが好ましい。なお、当該方法を使用する場合、耐熱性を考慮して有機物支持体を選択することが好ましい。

#### 【0074】

上記のスパッタ製膜により支持体上に層を形成した後は、既述の酸化処理（空気中等に晒す酸化処理）、アニール処理等を施せばよい。なお、本明細書において、上記のようにスパッタ製膜により支持体上に当該合金を含有する層が形成された積層体も、便宜的に磁性粒子塗布物という。

#### 【0075】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、強磁性を有する磁性粒子が得られ、有機物支持体上に少なくとも磁性粒子を含有する塗布膜が形成された磁性粒子塗布物が作製される。

作製された磁性粒子塗布物は、有機物支持体を使用しているにもかかわらず、変質や変形がなく、Si、ガラスといった無機支持体に比べて安価であり割れにくいといった特性を有する。

#### 【0076】

既述の本発明の磁性粒子塗布物の製造方法により製造される磁性粒子は、その保磁力が95.5～398kA/m（1200～5000Oe）であることが好ましく、磁気記録媒体に適用した場合、記録ヘッドが対応できることを考慮して95.5～278.6kA/m（1200～3500Oe）であることがより好ましい。

また、当該磁性粒子の粒径は1～100nmであることが好ましく、3～20nmであることがより好ましく、3～10nmであることがさらに好ましい。

#### 【0077】

<<磁気記録媒体>>

本発明の磁気記録媒体は、既述の第1または第2の磁性粒子塗布物を磁気記録媒体に適用したものである。すなわち、少なくとも、有機物支持体と、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層を具備する磁性層または磁性粒子を含有する塗布膜を具備する磁性層と、を有している。

当該磁気記録媒体としては、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。

#### 【0078】

既述のように支持体上に合金粒子（合金粒子含有液）を塗布し、アニール処理を施して磁性粒子とした場合は、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とすることができ。

#### 【0079】

形成される磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、4nm～1μ

mであることが好ましく、4 nm～100 nmであることがより好ましい。

#### 【0080】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していてもよい。例えば、ディスクの場合、磁性層の反対側の面にさらに磁性層や非磁性層を設けることが好ましい。テープの場合、磁性層の反対側の不溶性支持体面上にバック層を設けることが好ましい。

#### 【0081】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

#### 【0082】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

#### 【0083】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるが、ビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これらの方法を適用することが好ましい。

中でもプラズマインジェクションCVD（PI-CVD）法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

#### 【0084】

このカーボン保護膜は、ビッカース硬度で1000 kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、2000 kg/mm<sup>2</sup>以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、1520～1560 cm<sup>-1</sup>にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれてくるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

#### 【0085】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

#### 【0086】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、2.5～20 nmとすることが好ましく、5～10 nmとすることがより好ましい。

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッチングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝して表面改質する事が好ましい。

#### 【0087】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下地層や中間層を有していてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

#### 【0088】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

#### 【0089】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ $n$ -プロピレンオキシド重合体 ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ) $_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 ( $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ ) $_n$  またはこれらの共重合体等である。

#### 【0090】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低いことがある。また、5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBLIN、デュポン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

#### 【0091】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

#### 【0092】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

#### 【0093】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

#### 【0094】

既述のように、磁気記録媒体が磁気テープ等の場合は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面にバックコート層（バックキング層）が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを公知の有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられる層である。

粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。



また、合金粒子含有液の塗布面およびバックコート層が形成される面には、公知の接着剤層が設けられていてもよい。

#### 【0095】

以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 mm において、好ましくは 0.1 ~ 5 nm、より好ましくは 1 ~ 4 nm の範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

#### 【0096】

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

#### 【0097】

#### <<電磁シールド材>>

本発明の電磁シールド材は、少なくとも、第1または第2の磁性粒子塗布物を構成部材とする。

#### 【0098】

アニール処理後の本発明の磁性粒子塗布物の磁性層に含有される磁性粒子は、電磁波を吸収する磁性材料を構成する磁性粒子であって、粒径が 1 nm ~ 50 nm 程度である磁性粒子の周囲が鎖状高分子（既述の PVP 等）によって取り囲まれた構造を有する。

#### 【0099】

このような構造を有する磁性粒子は、磁性材料、特に電磁シールド材として用いる場合、各磁性粒子がネットワーク状につながった際、磁性粒子間に鎖状高分子による高抵抗の粒界層が存在するナノグラニューラー構造を形成するため、電磁波を吸収する特性を有する磁性材料となる。

#### 【0100】

さらに、電磁波を吸収する磁性材料であって、粒径が 1 nm ~ 50 nm である磁性粒子の周囲が鎖状高分子によって取り囲まれた構造を有し、体積充填率にして 30 ~ 90 % を占める磁性粒子の粉末と、残部を占める高分子材料と、から構成される磁性材料（電磁シールド材）が提供される。

#### 【0101】

従って、本発明の磁性粒子塗布物は、このような電磁シールド材に適用する事ができる。

本発明の磁性粒子塗布物を電磁シールド材として用いる場合は、アニール処理を施さない対応も好ましく用いる事ができる。アニール処理によりナノ粒子の周囲の高分子物質が炭化してしまい絶縁体としての役割を果たさなくなるからことがあるからである。アニール処理を施す場合は耐熱性のシリコン樹脂等を用いる事が好ましい。

#### 【0102】

このような構成の磁性材料（電磁シールド材）は、例えばシート形状など、任意の形状に成形可能であり、電磁波を吸収させるための各種部品の材料に適用することが可能となる。

#### 【実施例】

#### 【0103】

以下、実施例をもとに本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0104】

#### 〔実施例1〕

(FePt 合金粒子の作製工程)

高純度 N<sub>2</sub> ガス中で下記の操作を行った。

NaBH<sub>4</sub> (和光純薬製) 0.76 g を水 (脱酸素: 0.1 mg / リットル以下) 16

ml に溶解した還元剤水溶液に、エーロゾル OT (和光純薬製) 10.8 g とデカン (和光純薬製) 80 ml とオレイルアミン (東京化成製) 2 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (I) を調製した。

#### 【0105】

三シュウ酸三アンモニウム鉄 ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ) (和光純薬製) 0.46 g と塩化白金酸カリウム ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) (和光純薬製) 0.38 g とを水 (脱酸素) 12 ml に溶解した金属塩水溶液に、エーロゾル OT 5.4 g とデカン 40 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (II) を調製した。

#### 【0106】

逆ミセル溶液 (I) を 22℃ でオムニミキサー (ヤマト科学製) で高速攪拌しながら、逆ミセル溶液 (II) を瞬時に添加した。10 分後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、50℃ に昇温して 60 分間熟成した。

オレイン酸 (和光純薬製) 2 ml を添加して、室温まで冷却した。冷却後大気中に取り出した。逆ミセルを破壊するために、水 100 ml とメタノール 100 ml との混合溶液を添加して水相と油相とに分離した。油相側に合金粒子が分散した状態が得られた。油相側を水 600 ml とメタノール 200 ml との混合溶液で 5 回洗浄した。

#### 【0107】

その後、メタノールを 1100 ml 添加して合金粒子にフロキュレーションを起こさせて沈降させた。上澄み液を除去して、ヘプタン (和光純薬製) 20 ml を添加して再分散した。

さらに、メタノール 100 ml 添加による沈降とヘプタン 20 ml 分散との沈降分散を 2 回繰り返して、最後にヘプタン 5 ml を添加して、水と界面活性剤との質量比 (水/界面活性剤) が 2 の FePt 合金粒子を含有する合金粒子含有液を調製した。

#### 【0108】

得られた合金粒子について、収率、組成、体積平均粒径および分布 (変動係数) の測定を行ったところ、下記のような結果が得られた。

なお、組成および収率は、ICP 分光分析 (誘導結合高周波プラズマ分光分析) で測定により求めた。

体積平均粒径および分布は、TEM (透過型電子顕微鏡: 日立製作所製 300 kV) により撮影した粒子を計測して統計処理して求めた。

測定用の合金粒子は、調製した合金粒子含有液から合金粒子を捕集し、十分乾燥させ、電気炉で加熱した後のものを使用した。

#### 【0109】

組成: Pt 44.5 at % の FePt 合金、収率: 85 %、

平均粒径: 4.2 nm、変動係数: 5 %、

#### 【0110】

(酸化処理工程)

合金粒子が 4 質量% となるように真空脱気を行って、調製した合金粒子含有液を濃縮した。濃縮後、雰囲気常圧にし合金粒子を酸化するため、酸素ガスを合金粒子含有液中に供給して酸化処理を施した。酸化処理時に揮発した溶媒は、ヘプタンを加えることで補った。酸化処理後の溶液に、合金粒子含有液 1 ml 当たりオレイルアミン 0.04 ml を添加した。

#### 【0111】

(塗布工程)

合金粒子が 4 質量% となるよう真空脱気を行って、調製した合金粒子含有液を濃縮した。鐘淵化学製のアピカル (材質: ポリイミド) を有機物支持体として、この支持体上にスピノータを用いて、合金粒子が 0.5 g/m<sup>2</sup> となるよう空気中で塗布し、塗布膜を形成した。アニール処理を施す前に 25℃ の空気中に 3 時間暴露する第 2 の酸化処理を行った。

#### 【0112】

## (アニール処理工程)

酸化処理工程を経た後に、 $H_2$ ガス雰囲気電気炉を使用し、 $50^\circ C/min$ の昇温速度で加熱し下記表1の温度で20分間保持してアニール処理を施した後、降温速度 $50^\circ C/min$ で室温まで冷却して、合金粒子を相変態させて磁性粒子塗布物を作製した。

## 【0113】

作製された磁性粒子塗布物に形成された塗布膜の磁気特性（保磁力： $H_c$ ）、膜の状態、結晶構造を評価した。また、塗布膜からスパチュラにより磁性粒子を掻き落として体積平均粒径を評価した。結果を下記表1に示す。

なお、磁気特性および粒径評価には以下の装置を使用した。

磁気特性：東英工業製高感度ベクトル測定機と同社製DATA処理装置（印加磁場 $790\text{ kA/m}$ （ $10\text{ kOe}$ ））、

粒径：日立製作所製 透過型電子顕微鏡 加速電圧 $300\text{ kV}$ 。

また、膜の状態は、目視により媒体形状を観察することで、評価した。

## 【0114】

## 〔実施例2〕

有機物支持体として、宇部興産製のユープレックスS（材質：ポリイミド）を用いた以外は、実施例1と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0115】

## 〔実施例3〕

有機物支持体として、特開2001-216629公報の実施例1に記載の支持体1A（材質：ポリエーテルイミド+ポリアミド）を用いた以外は、実施例1と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0116】

## 〔実施例4〕

有機物支持体として、特開2001-216629公報の実施例1に記載の支持体1B（材質：ポリエーテルイミド+ポリアミド）を用いた以外は、実施例1と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0117】

## 〔実施例5〕

アニール処理時間を5分間とした以外は、実施例2と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0118】

## 〔実施例6〕

アニール処理温度を $550^\circ C$ 、アニール処理時間を5分間とした以外は、実施例2と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0119】

## 〔実施例7〕

アニール処理雰囲気を窒素雰囲気とし、アニール処理温度を $550^\circ C$ 、アニール処理時間を5分間とした以外は、実施例2と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0120】

## 〔比較例1〕

有機物支持体の代わりにガラス製の支持体を使用した以外は、実施例5と同様にして磁性粒子塗布物を作製し、実施例5と同様の評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0121】

【表 1】

表 1

	支持体の種類	アニール処理			Hc (kA/m)	粒径 (nm)	膜の 状態
		雰囲気	温度(°C)	時間(分)			
実施例 1	アピカル	水素	400	20	237	5	変化無し
実施例 2	ユーピレックス	水素	400	20	229.1	5	変化無し
実施例 3	支持体 1A	水素	400	20	197.5	5	変化無し
実施例 4	支持体 1B	水素	400	20	189.6	5	変化無し
実施例 5	ユーピレックス	水素	400	5	120	5	変化無し
実施例 6	ユーピレックス	水素	550	5	160	5	変化無し
実施例 7	ユーピレックス	窒素	550	5	90	5	変化無し
比較例 1	ガラス	水素	400	5	115	5	変化無し

## 【0122】

表 1 より、実施例 1～7 の磁性粒子塗布物は、酸化処理および非酸化性雰囲気でのアニール処理を施しているため、有機物支持体を使用しても、ガラス製の支持体を用いた場合と同様に塗布膜に影響を与えず、高い保磁力 (Hc) を有することが確認された。

## 【0123】

また、実施例 1 で作製された磁性粒子塗布物について、電磁シールド特性の評価を、以下のようにして行った。

まず、電磁波シールドに 15 mm×5 mm の穴を開けた。その電磁波シールドを 2.4 GHz の電波を発する通信機器に設置した。そして、電磁波シールドの穴に上記磁性粒子塗布物を挟み、通信機器から放射される電磁波レベル (電磁気シールドの遮断レベル) を測定した。

一方、比較のため、上記磁性粒子塗布物の代わりにガラス基板を用いた同様の評価を行った。

ガラス基板の場合、遮蔽レベルが -69.9 dB/m であった。これに対し、上記磁性粒子塗布物の場合は -82.4 dB/m であり、電磁波シールド性は、12.5 dB/m と非常に良好な値が示された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な磁性粒子塗布物を提供することを目的とする。上記磁性粒子塗布物の製造に適した製造方法、上記磁性粒子塗布物を用いた磁気記録媒体、電磁シールド材を提供。

【解決手段】 有機物支持体上に、CuAu型またはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相を含む層を有する磁性粒子塗布物。

強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、合金粒子を有機物支持体上に塗布し塗布膜を形成する塗布工程と、還元雰囲気下で塗布膜をアニール処理し合金粒子を磁性粒子とするアニール処理工程と、を順次含み、合金粒子作製工程とアニール処理工程との間に、合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程を含む磁性粒子塗布物の製造方法。

上記磁性粒子塗布物における前記層または前記磁性粒子を含有する塗布膜を、磁性層に含有する磁気記録媒体。

少なくとも、上記磁性粒子塗布物を構成部材とする電磁シールド材。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-283804
受付番号	50301272280
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成 15 年 8 月 5 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 17 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 17 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目 3 番 17 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 17 号 HK 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社